

**Méthode de préparation des polyisocyanates contenant des groupes biuret.** (Invention : J. W. BRITAIN.)

Société dite : MOBAY CHEMICAL COMPANY résidant aux États-Unis d'Amérique.

**Demandé le 10 mars 1965, à 12<sup>h</sup> 53<sup>m</sup>, à Paris.**

Déposé par arrêté du 27 février 1967.

(Bulletin officiel de la Propriété industrielle, n° 14 du 7 avril 1967.)

(Demande de brevet déposée aux États-Unis d'Amérique le 11 mars 1964, sous le n° 351.241, au nom de M. J. W. BRITAIN.)

La présente invention concerne les polyisocyanates organiques et plus particulièrement les isocyanates contenant des groupes biuret. Plus particulièrement elle concerne une méthode pour la préparation de ces polyisocyanates.

Il est bien connu de préparer des biuret polyisocyanates par la réaction des polyisocyanates organiques avec l'eau ou l'hydrogène sulfuré. Dans ces procédés, un produit diisocyanato-urée se forme en premier lieu puis le biuret polyisocyanate se forme par la réaction d'autres molécules de l'isocyanate avec de l'hydrogène actif du composé urée conduisant à un biuret polyisocyanate. Ces procédés toutefois présentent un inconvénient sérieux du fait de la formation des solides qui tendent à obstruer l'appareillage de mise en œuvre du procédé. Dans la pratique, il est nécessaire d'arrêter l'installation une fois par semaine pour le nettoyage des solides formés. Ceci a pour résultat d'abaisser sérieusement l'efficacité et le rendement du système particulier.

La présente invention a donc pour objet une méthode perfectionnée pour la préparation des biuret polyisocyanates. Un autre objet concerne une méthode pour la préparation des biuret polyisocyanates ne conduisant pas à la formation de solides. Un autre objet encore concerne une méthode pour la préparation des biuret polyisocyanates permettant d'éviter l'opération d'arrêt de l'installation.

Ces objets et d'autres peuvent être réalisés grâce à la méthode selon la présente invention pour la préparation des biuret polyisocyanates suivant laquelle au moins 2,5 moles d'un diisocyanate aliphatique ou alicyclique sont mises à réagir avec 1 mole d'un alcool monohydrique tertiaire à une température de 70 °C à 205 °C environ. Ainsi on envisage dans la présente invention la réaction d'un diisocyanate aliphati-

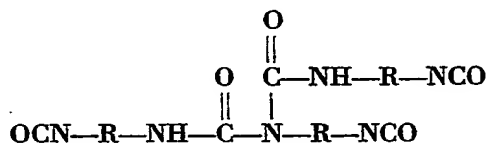
que ou d'un diisocyanate alicyclique avec un alcool tertiaire, dans laquelle les réactifs sont présents en quantité d'au moins 2,5 molécules de diisocyanate par molécule d'alcool tertiaire. Dans la préparation des biuret polyisocyanates, la réaction conduit d'abord à la formation d'un hydrocarbure aliphatique insaturé, la libération de CO<sub>2</sub> et la formation d'un diisocyanato-urée qui réagit de nouveau par l'atome d'hydrogène actif du groupe urée pour former le biuret polyisocyanate. Il est surprenant que dans cette méthode il n'y ait pratiquement pas de formation de solides. L'hydrocarbure insaturé peut être séparé par condensation sous forme d'un sous-produit. Le gaz carbonique formé peut être récupéré facilement par des absorbeurs appropriés tels que les absorbeurs à l'ascarite et le produit est obtenu dans le récipient de réaction dans lequel les réactifs sont initialement introduits. La quantité de gaz carbonique récupérée donne une indication du déroulement de la réaction.

L'oléfine qui se forme initialement passe du récipient réactionnel sous la forme de vapeur et peut être condensée et récupérée. La réaction se déroule d'une façon simple et directe. Le produit est facilement récupéré sous forme liquide sans formation de quantités appréciables de solides.

Conformément à la présente invention, au moins 2,5 moles de diisocyanate aliphatique ou alicyclique par mole d'alcool tertiaire sont initialement introduites dans un récipient de réaction approprié qui est chauffé à une température d'au moins 70 °C environ. Il est préférable qu'au moins 3 moles de diisocyanate par mole d'alcool tertiaire soient utilisées. Pour obtenir de meilleurs résultats, 9 moles de diisocyanate par mole d'alcool tertiaire doivent être utilisées. Lorsqu'un très grand excès de diisocyanate

est employé, il est désirable de séparer le diisocyanate n'ayant pas réagi du produit biuret polyisocyanate. Ceci peut être réalisé par une technique appropriée quelconque par exemple par distillation, par extraction, etc. Il est préférable dans le cas où l'on emploie la distillation, d'utiliser un système qui est rapide et qui ne soumet pas le produit à des températures élevées pendant de longues périodes de temps. Les systèmes appropriés qui donnent ce résultat sont par exemple les appareils de distillation éclair et des évaporateurs à film mince. Lorsque des quantités inférieures de diisocyanate sont employées, par exemple de 2,5 moles à 3 moles de diisocyanate par mole d'alcool tertiaire, il n'est en général pas nécessaire de séparer le diisocyanate n'ayant pas réagi du produit biuret. Même lorsque des quantités supérieures de diisocyanate sont employées, il est désirable d'employer le produit obtenu à l'état non séparé. Ainsi, pour certaines applications, il peut être désirable d'employer ce mélange de diisocyanate aliphatique n'ayant pas réagi et de biuret polyisocyanates. Toutefois, il est en général préférable d'éliminer le diisocyanate n'ayant pas réagi pour obtenir un biuret polyisocyanate non toxique, peu volatil.

Conformément à la présente invention des températures d'au moins 70 °C doivent être atteintes avant la formation du biuret polyisocyanate. Toutefois il est préférable que la température soit maintenue à 150 °C-205 °C environ. Il est important que la température de 205 °C environ ne soit pas dépassée étant donné les atomes d'hydrogène actif restant dans le biuret polyisocyanate. Ces biuret polyisocyanates répondent à la formule suivante :



dans laquelle R est la portion aliphatique ou alicyclique du diisocyanate. Lorsque des températures supérieures à 205 °C sont appliquées, l'excès d'isocyanate réagit avec les atomes d'hydrogène du biuret conduisant ainsi à des isocyanates à degré fonctionnel supérieur. Ces produits sont généralement indésirables pour la raison que la solidification a lieu et que les applications du biuret polyisocyanate sont limitées.

On peut employer n'importe quel diisocyanate aliphatique ou diisocyanate alicyclique approprié dans le procédé selon la présente invention, tel que par exemple les suivants : éthyldène diisocyanate, butylène diisocyanate, pentaméthylène diisocyanate, hexaméthylène diisocyanate, cyclopentylène-1,3-diisocyanate, cyclohexylène-1,4-diisocyanate, cyclohexylène-1,2-di-

isocyanate, hexahydrylène diisocyanate, dichlorohexaméthylène diisocyanate, dicyclohexyl-4,4'-diisocyanate, 1,2-di(isocyanato méthyl)cyclobutane, transvinylène diisocyanate, diisocyanates aliphatiques contenant des groupes éther, tels que 1,3-bis(γ-isocyanatopropoxy)-2,2-diméthylpropane, 1,3-bis(γ-isocyanatopropoxy)-2-méthyl-2-propylpropane et analogues ; 1-méthyl-2,4-diisocyanatocyclohexane, 1-méthyl-2,6-diisocyanatocyclohexane, bis(4-isocyanatocyclohexyl)méthane, 1,4-diisocyanatocyclohexane, 1,3-diisocyanatocyclohexane, et analogues.

On peut utiliser tout alcool monohydrique tertiaire tel que, par exemple, alcool butylique tertiaire, 2-méthyl-2-butanol, 2-méthyl-2-pentanol, 3-méthyl-3-pentanol, 3-éthyl-3-pentanol, 3-éthyl-3-nonanol, 3-méthyl-1-butyne-3-ol, 3-méthyl-1-pentyne-3-ol, 3,5-diméthyl-1-hexyne-3-ol, 1-méthyl-cyclopentanol, 1-méthyl-cyclohexanol, 1-éthyl-cyclohexanol, 1,1-diphényléthanol, 1,1,2-triphényléthanol et analogues.

Bien que ceci ne soit pas nécessaire dans la mise en œuvre de la présente invention, certains catalyseurs peuvent être employés en vue d'accélérer la réaction. Tout catalyseur acide approprié tel que par exemple le trifluorure de bore, l'acide sulfurique, l'acide phosphorique, l'acide phosphoreux, l'acide chlorhydrique, le trichlorure d'aluminium et analogues peuvent être employés. La réaction est de préférence conduite à l'état fondu, mais si on le désire, un solvant approprié qui est inerte vis-à-vis des réactifs tels que par exemple le dioxane, le tétrahydrofurane, le diacétate de triéthylène glycol, le toluène, le benzène, le chlorobenzène, l'orthodichlorobenzène, l'acétate de butyle, l'acétate d'éther monoéthylique d'éthylène glycol, le chlorure de méthylène et analogues, peut être employé.

L'invention est en outre illustrée par les exemples non limitatifs qui suivent dans lesquels les parties sont données en poids à moins d'indication contraire.

*Exemple 1.* — Dans un ballon à fond rond équipé d'une enveloppe chauffante, d'un thermomètre, d'un condenseur, et auquel est connecté un absorbeur de CO<sub>2</sub> à l'ascarite, et un piège froid à glace sèche-acétone disposés en série, on introduit environ 100 parties d'hexaméthylène diisocyanate et environ 5 parties d'alcool butylique tertiaire. On met en marche le chauffage et on laisse la température s'élever lentement. A environ 150 °C, la formation de bulles et le dégagement de gaz carbonique sont notés. A 195° à 200 °C, la réaction est violente, et un liquide est recueilli dans le piège froid, ayant l'odeur d'un hydrocarbure. La température dans le ballon de réaction est maintenue à 200-205 °C pendant 60 minutes puis on refroidit. Le liquide condensé qui a une odeur d'hydrocarbure est l'isobutène.

L'hexaméthylène diisocyanate n'ayant pas réagi est séparé du biuret polyisocyanate par distillation. Environ 28,4 parties de produit restent dans le ballon de distillation et sont constituées par un biuret triisocyanate liquide exempt de solides. L'équivalent amin du produit est de 197,1. Ceci correspond à une teneur en isocyanate de 21,3 %.

*Exemple 2.* — On conduit le procédé de l'exemple 1 sauf que l'on emploie le 1,2-di(isocyanato méthyl)cyclobutane à la place de l'hexaméthylène diisocyanate. A la place de l'alcool butylique tertiaire, on emploie le 3-méthyl-3-pentanol. La réaction, mise en évidence par le dégagement de gaz carbonique, démarre à 95 °C. Le produit est un biuret polyisocyanate liquide pratiquement exempt de solides.

*Exemple 3.* — On conduit le procédé de l'exemple 1 sauf que l'on ajoute environ 0,001 partie d'acide sulfurique concentré au mélange d'hexaméthylène diisocyanate et d'alcool butylique tertiaire. La réaction mise en évidence par le dégagement de gaz carbonique et d'isobutylène démarre à 70 °C. Le produit est le même que celui de l'exemple 1.

*Exemple 4.* — Dans un ballon à fond rond équipé d'une enveloppe chauffante, d'un thermomètre et d'un condenseur on introduit environ 100 parties d'hexaméthylène diisocyanate, environ 100 parties de diacétate de triéthylène glycol et environ 15 parties d'alcool butylique tertiaire. On commence le chauffage et on laisse la température s'élever lentement. A environ 145 °C, on note la formation de bulles et le dégagement de gaz carbonique. A 195 à 200 °C, la réaction est violente. La température dans le ballon de réaction est maintenue à 200 à 205 °C pendant une heure puis on refroidit. La solution refroidie peut être employée directement comme une solution de biuret polyisocyanate, ou bien elle peut être concentrée par distillation du solvant sous pression réduite avant l'emploi.

Bien entendu n'importe quel diisocyanate aliphatique ou alicyclique, ou n'importe quel alcool tertiaire mentionné précédemment peut être employé dans les exemples à la place des composés indiqués. De plus la réaction peut être conduite dans n'importe quel solvant mentionné ou en présence de catalyseurs acides.

Bien que l'invention ait été décrite en détail dans ce qui précède, il est entendu que ces détails sont donnés uniquement à titre d'illustration et que diverses modifications peuvent être apportées sans sortir toutefois du cadre de la présente invention.

#### RÉSUMÉ

La présente invention a pour objet un procédé pour la préparation des biuret polyisocyanates caractérisé par les points suivants pris isolément ou en combinaisons diverses :

1° Il consiste à faire réagir au moins 2,5 moles d'un élément choisi dans le groupe comprenant les diisocyanates aliphatiques et les diisocyanates alicycliques avec 1 mole d'un alcool monohydrique tertiaire à une température d'au moins 70 °C;

2° La température est d'environ 70 °C à 205 °C environ ;

3° La température est de 150 °C à 205 °C environ ;

4° On fait réagir au moins 3 moles d'un élément choisi dans le groupe comprenant les diisocyanates aliphatiques et les diisocyanates alicycliques avec 1 mole d'un alcool monohydrique tertiaire ;

5° On fait réagir 9 moles d'un élément choisi dans le groupe comprenant les diisocyanates aliphatiques et les diisocyanates alicycliques avec 1 mole d'un alcool monohydrique tertiaire ;

6° On sépare le diisocyanate aliphatique n'ayant pas réagi du biuret polyisocyanate ;

7° L'alcool tertiaire est l'alcool butylique tertiaire ;

8° Le diisocyanate est l'hexaméthylène diisocyanate, le 1,2-di(isocyanato méthyl)cyclobutane, un mélange de 1-méthyl-2,4-diisocyanato cyclohexane et de 1-méthyl-2,6-diisocyanato cyclohexane, ou le bis(4-isocyanato cyclohexyl)méthane ;

9° La réaction est conduite dans un solvant approprié.

Société dite : MOBAY CHEMICAL COMPANY

Par procuration :

BEAU DE LOMÉNIE, André ARMENGAUD & G. HOUSSARD

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**